

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 décembre 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/98386 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 255/02, C08L 51/06, C08F 8/46, B32B 27/00

F-27300 Bernay (FR). ROBERT, Patrice [FR/FR]; 7, Parc
Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01859

(74) Mandataire : SARRAF, Tarek; Atofina, Dépt. Propriété
Industrielle, 4/8 Cours Michelet, F-92091 Paris la Défense
(FR).

(22) Date de dépôt international : 14 juin 2001 (14.06.2001)

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/07845 20 juin 2000 (20.06.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PRADEL,
Jean-Laurent [FR/FR]; Rue Guillaume de la Tremblaye,

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: GRAFTED SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE AND COEXTRUDING BINDERS BASED ON SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE

(54) Titre : POLYPROPYLENE SYNDIOTACTIQUE GREFFE ET LIANTS DE COEXTRUSION A BASE DE POLYPROPYLENE SYNDIOTACTIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a syndiotactic polypropylene whereon is grafted a functional monomer. The invention also concerns a coextruding binder consisting (i) either of grafted syndiotactic polypropylene optionally diluted in at least a polyolefin (C1) or in at least a polymer having elastomeric character (D) or in a mixture of (C1) and (D). (ii) or of grafted isotactic polypropylene diluted in syndiotactic polypropylene and optionally in at least a polymer with elastomeric character (D). The invention also concerns a multilayer structure consisting of a layer comprising said binder, and directly attached thereto a nitrogenous or oxygenated polar resin layer such as a polyamide resin layer (E), of a saponified ethylene and vinyl acetate copolymer (EVOH), a polyester resin, a mineral oxide deposited on a polymer such as PE, polyethylene terephthalate or EVOH, or even a metallic or metalloplastic coat. In another embodiment, the invention also concerns said structure and directly attached thereto, on the side on the binder, a polyolefin (F) layer.

(57) Abrégé : La présente invention concerne du polypropylène syndiotactique sur lequel on a greffé un monomère fonctionnel. L'invention concerne aussi un liant de coextrusion constitué. (i) soit de polypropylène syndiotactique greffé puis éventuellement dilué dans au moins une polyoléfine (C1) ou dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D) ou dans un mélange de (C1) et (D). (ii) soit de polypropylène isotactique greffé dilué dans du polypropylène syndiotactique et éventuellement dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D). Elle concerne aussi une structure multicouche composée d'une couche comprenant le liant précédent, et directement attachée à celle-ci une couche de résine polaire azotée ou oxygénée telle qu'une couche (E) d'une résine polyamide, d'un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVOH), d'une résine polyester, d'un oxyde minéral déposé sur un polymère tel que le PE, le polyéthylène téréphthalate ou l'EVOH, ou bien une couche métallique ou metalloplastique. Selon une autre variante, elle concerne aussi la structure précédente et directement attachée à celle-ci, du côté du liant une couche (F) à base de polyoléfine.



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

POLYPROPYLENE SYNDIOTACTIQUE GREFFÉ ET LIANTS DE COEXTRUSION À BASE DE POLYPROPYLENE SYNDIOTACTIQUE

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne du polypropylène syndiotactique sur lequel on a greffé un monomère fonctionnel. Ce produit est utile comme agent compatibilisant par exemple dans des mélanges de polyamide et de polypropylène ou dans des mélanges de polypropylène et de fibres de verre. Le polypropylène syndiotactique est utile aussi comme liant de coextrusion.

10

Le liant de coextrusion est constitué, (i) soit de polypropylène syndiotactique greffé puis éventuellement dilué dans au moins une polyoléfine (C1) ou dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D) ou dans un mélange de (C1) et (D), (ii) soit de polypropylène isotactique greffé dilué dans du polypropylène syndiotactique et éventuellement dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D).

15

Ces liants de coextrusion sont utiles par exemple pour fabriquer des matériaux multicouches pour l'emballage. On peut citer les matériaux comprenant un film de polyamide (PA) et un film de polypropylène (PP), le film de polypropylène pouvant être laminé sur le film de polyamide ou coextrudé avec le polyamide. Le liant de coextrusion est disposé entre le polypropylène et le polyamide pour une bonne adhésion du PA et du PP. Ces matériaux multicouches peuvent être des structures à trois couches PP/liant/EVOH dans lesquelles EVOH désigne un copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique ou un copolymère éthylène acétate de vinyle (EVA) saponifié en partie ou en totalité ou des structures à cinq couches PP/liant/EVOH/liant/PP.

20

25

[l'art antérieur et le problème technique]

30

Le polypropylène est décrit dans Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 4^{ème} édition, Vol 17, pages 784-819, John Wiley & sons, 1996. Le quasi totalité du polypropylène commercialisé est constitué essentiellement de polypropylène isotactique contenant éventuellement un peu de polypropylène atactique.

Il existe de nombreux arts antérieurs décrivant du polypropylène greffé mais il s'agit toujours de polypropylène isotactique.

Le brevet US 5 235 149 décrit des emballages fermés par des opercules constitués d'une feuille d'aluminium, d'une couche de liant et d'une couche de polypropylène. La couche de liant de l'opercule est constituée de différents polymères greffés par l'acide acrylique ou l'anhydride maleique, les polymères peuvent être choisis parmi le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères de l'éthylène et de l'acétate de vinyle et les copolymères de l'éthylène et de l'acrylate de méthyle.

Le brevet DE 19 535 915 A décrit du polypropylène bloc copolymère greffé pour coller des films de polypropylène sur des feuilles métalliques.

Le brevet EP 689 505 décrit des structures semblables à celles décrites dans le brevet précédent mais qui sont utilisées pour faire des emballages alimentaires.

Le brevet EP 658 139 décrit des structures semblables à celles décrites dans le brevet précédent mais le liant est un polypropylène copolymère statistique greffé comprenant de 1 à 10% de comonomère, le rapport Mw/Mn est compris entre 2 et 10 et le MFI (Melt flow Index ou indice de fluidité à l'état fondu) est compris entre 1 et 20 g/ 10 min (230°C 2,16kg).

Le greffage radicalaire de monomères fonctionnels sur les polyoléfines se fait soit à l'état fondu, soit en solution en utilisant des initiateurs de radicaux comme les peroxydes, soit à l'état solide par irradiation. Sous l'action des radicaux, des réactions secondaires se produisent en même temps que la réaction de greffage. Elles conduisent à une augmentation de la masse moléculaire dans le cas où le polymère à greffer est du polyéthylène, ou à sa diminution dans le cas où c'est du polypropylène. Si la quantité de radicaux nécessaire à la réaction de greffage est importante, l'évolution de la masse moléculaire de la polyoléfine conduit à une modification importante de sa viscosité à l'état fondu. Ces greffages se font généralement en extrudeuse. La viscosité du polyéthylène greffé est si élevée qu'on ne peut plus l'extruder ; la viscosité du polypropylène greffé est si faible que lui aussi on ne peut plus l'extruder. Ces phénomènes réduisent la quantité de fonctions réactives incorporables sur la polyoléfine par greffage radicalaire de monomères fonctionnels.

Le brevet EP 802207 décrit le greffage de quantités élevées de monomère fonctionnel sur des mélanges de polyéthylène et de polypropylène. L'augmentation de la masse moléculaire du polyéthylène est compensée par la diminution de la

masse moléculaire du polypropylène présent lors de la réaction de greffage radicalaire. Le plus souvent ce mélange de polyéthylène et de polypropylène cogreffé est ensuite dilué dans une polyoléfine.

On a maintenant trouvé qu'on pouvait greffer un monomère fonctionnel sur du polypropylène syndiotactique et que l'indice de fluidité à l'état fondu (désigné aussi par MFI, abréviation de Melt Flow Index) augmentait beaucoup moins que si on greffait du polypropylène isotactique. Il est ainsi possible de greffer des quantités de monomère fonctionnel pouvant atteindre 4 à 8 % en poids du polypropylène syndiotactique. Cette solution est plus simple que de greffer un mélange de polypropylène et de polyéthylène.

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne du polypropylène syndiotactique sur lequel on a greffé un monomère fonctionnel.

L'invention concerne aussi un liant de coextrusion constitué, (i) soit de polypropylène syndiotactique greffé puis éventuellement dilué dans au moins une polyoléfine (C1) ou dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D) ou dans un mélange de (C1) et (D), (ii) soit de polypropylène isotactique greffé dilué dans du polypropylène syndiotactique et éventuellement dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D).

La présente invention concerne aussi une structure multicouche composée d'une couche comprenant le liant précédent, et directement attachée à celle-ci une couche de résine polaire azotée ou oxygénée telle qu'une couche (E) d'une résine polyamide, d'un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle, d'une résine polyester, d'un oxyde minéral déposé sur un polymère tel que le PE, le polyéthylène téréphtalate ou l'EVOH, ou bien une couche métallique ou métalloplastique.

Selon une autre variante, l'invention concerne aussi la structure précédente et directement attachée à celle-ci, du côté du liant une couche (F) à base de polyoléfine.

[Description détaillée de l'invention]

Le **polypropylène syndiotactique** est décrit dans Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 4^{ème} édition, Vol 17, pages 784-819, John Wiley & sons, 1996. Avantageusement son MFI (en g/10min à 190°C 2,16Kg) est au plus de 10 et avantageusement compris entre 0,1 et 3.

5 On peut encore citer le polypropylène syndiotactique décrit dans les brevets US 5,969,021, US 5,710,222, US 5,688,735, US 5,476,914, US 5,334,677, US 5,292,838, US 5,278,265, US 5,243,002, US 5,225,500, US 5,223,468, US 5,223,467, US 5,155,080 et US 4,892,851.

10 On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le polypropylène syndiotactique contient au moins un polymère choisi parmi (A) designant un polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène et (B) lui même choisi parmi (B1) le polypropylène isotactique homopolymère ou copolymère, (B2) le poly (1-butène) homo ou copolymère et (B3) le polystyrène homo ou copolymère. C'est à dire qu'on greffe un mélange comprenant soit du polypropylène syndiotactique et (A), soit du polypropylène syndiotactique et (B), soit encore du polypropylène syndiotactique et (A) et (B).
15 Avantageusement la proportion de (A) et/ou (B) représente moins de 40% en poids de l'ensemble du polypropylène syndiotactique et (A) et /ou (B).

(A) est choisi parmi les polyéthylènes homo- ou copolymères.

A titre de comonomères, on peut citer

20 - les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone. Des exemples d'alpha-oléfines ayant 3 à 30 atomes de carbone comme comonomères éventuels comprennent le propylène, 1-butène, 1-pentène, 3-méthyl-1-butène, 1-hexène, 4-méthyl-1-pentène, 3-méthyl-1-pentène, 1-octène, 1-décène, 1-dodécène, 1-tétradécène, 1-hexadécène, 1-octadécène, 1—eicocène, 1-dococène, 25 1-tétracocène, 1-hexacocène, 1—octacocène, et 1-triacontène. Ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux.

- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone.

Des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, 30 l'acrylate de 2-éthylhexyle.

- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.

- les époxydes insaturés.

Des exemples d'époxydes insaturés sont notamment :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, et

- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidylcarboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endocis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

- les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs anhydrides.

Des exemples d'anhydrides d'acide dicarboxylique insaturé sont notamment l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, l'anhydride tétrahydrophtalique.

- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.

- (A) peut comprendre plusieurs comonomères.

Avantageusement le polymère (A), qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène. La densité de (A) peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm³. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 1 et 1000 g/10 min.

A titre d'exemple de polymères (A) on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)
- le polyéthylène haute densité (HDPE)
- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)
- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)
- le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent

inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)
- les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)

5 - les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM

 - les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%

 - les copolymères éthylène (méth)acrylate d'alkyle-anhydride maléique obtenus par copolymérisation des trois monomères, les proportions de

10 (méth)acrylate étant comme les copolymères ci-dessus, la quantité d'anhydride maléique étant jusqu'à 10% et de préférence 0,2 à 6% en poids.

 - les copolymères éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique obtenus par copolymérisation des trois monomères, les proportions étant les mêmes que dans le copolymère précédent.

15 S'agissant de (B1) c'est un polypropylène isotactique homo- ou copolymère. A titre de comonomères, on peut citer :

 - les alpha oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone. Des exemples de telles alpha oléfines sont les mêmes que pour (A) sauf à remplacer le propylène par l'éthylène dans la liste,

20 - les diènes

 - (B1) peut être aussi un copolymère à blocs polypropylène.

 A titre d'exemple de polymère (B1) on peut citer

- le polypropylène
- les mélanges de polypropylène et d'EPDM ou d'EPR.

25 Avantageusement le polymère (B1), qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% en moles de propylène.

 (B2) est choisi parmi le poly (1-butène) ou les copolymères du 1-butène avec l'éthylène ou une autre alpha oléfine ayant de 3 à 10 carbones, sauf le propylène déjà cité en (B1).

30 (B3) est choisi parmi le polystyrène ou les copolymères du styrène. Parmi les copolymères, on peut citer à titre d'exemple les diènes ayant de 4 à 8 atomes de carbone.

S'agissant du monomère fonctionnel il est insaturé, on peut citer à titre d'exemple les alcoxysilanes, les acides carboxyliques et leurs dérivés, les chlorures d'acides, les isocyanates, les oxazolines, les époxydes, les amines ou les hydroxydes.

5 Parmi les alcoxysilanes portant une insaturation, on peut citer :



les (méth)acryloxyalkyltrialcoxysilanes (ou (méth)acrylsilanes) dans

10 lesquels :

R est un alkyl ayant de 1 à 5 atomes de carbone ou un alcoyle $-\text{R}_2\text{OR}_3$ dans lequel R_2 et R_3 sont des alkyles ayant au plus 5 atomes de carbone pour l'ensemble R_2 et R_3 .

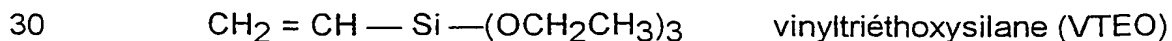
R_1 est un hydrogène ou un méthyle.

15 Y est un alkylène ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

On utilise par exemple des vinylsilanes tels que le triméthoxyvinylsilane, triéthoxyvinylsilane, tripropoxyvinylsilane, tributoxyvinylsilane, tripentoxvinylsilane, tris(β -méthoxyéthoxy)-vinylsilane, des allylsilanes tels que le triméthoxyallylsilane, triéthoxyallylsilane, tripropoxyallylsilane, tributoxyallylsilane, tripentoxyallylsilane, des
20 acrylsilanes tels que l'acryloxyméthyltriméthoxysilane, méthacryloxyméthylméthoxysilane, acryloxyéthyltriméthoxysilane, méthacryloxyméthylméthoxysilane, acryloxyéthyltriméthoxysilane, méthacryloxyéthyltriméthoxysilane, acryloxypropyltriméthoxysilane, méthacryloxypropyltriméthoxysilane, acryloxybutyltriméthoxysilane, méthacryloxybutylméthoxysilane, acryloxyéthyltriéthoxysilane, méthacryloxyéthyltriéthoxysilane,
25 lane, méthacryloxyéthyltripropoxysilane, acryloxypropyltributoxysilane, ou le méthacryloxypropyltripentoxysilane.

On peut aussi utiliser des mélanges de ces produits.

On utilise de préférence :





(VTMOEO)

et le (3-(méthacryloxy)propyl)triméthoxysilane.



5

Des exemples d'acides carboxyliques insaturés sont ceux ayant 2 à 20 atomes de carbone tels que les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique et itaconique. Les dérivés fonctionnels de ces acides comprennent par exemple les anhydrides, les dérivés esters, les dérivés amides, les dérivés imides et les sels métalliques (tels que les sels de métaux alcalins) des acides carboxyliques insaturés.

Des acides dicarboxyliques insaturés ayant 4 à 10 atomes de carbone et leurs dérivés fonctionnels, particulièrement leurs anhydrides, sont des monomères de greffage particulièrement préférés.

Ces monomères de greffage comprennent par exemple les acides maléique, fumarique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4-méthyl-cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, x-méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4-méthylènegcyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x-méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique.

Des exemples d'autres monomères de greffage comprennent des esters alkyls en C₁-C₈ ou des dérivés esters glycidyliques des acides carboxyliques insaturés tels que acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de butyle, méthacrylate de butyle, acrylate de glycidyle, méthacrylate de glycidyle, maléate de mono-éthyle, maléate de diéthyle, fumarate de monométhyle, fumarate de diméthyle, itaconate de monométhyle, et itaconate de diéthyle ; des dérivés amides des acides carboxyliques insaturés tels que acrylamide, méthacrylamide, monoamide maléique, diamide maléique, N-monoéthylamide maléique, N,N-diéthylamide maléique, N-monobutylamide maléique, N,N-dibutylamide maléique, monoamide fumarique, diamide fumarique, N-monoéthylamide fumarique, N,N-diéthylamide fumarique, N-monobutylamide fumarique et N,N-dibutylamide fumarique ; des dérivés imides des acides

carboxyliques insaturés tels que maléimide, N-butylmaléimide et N-phénylmaléimide ; et des sels métalliques d'acides carboxyliques insaturés tels que acrylate de sodium, méthacrylate de sodium, acrylate de potassium, et méthacrylate de potassium.

5 Divers procédés connus peuvent être utilisés pour greffer un monomère de greffage sur le polypropylène syndiotactique contenant éventuellement (A) et/ou (B).

Par exemple, ceci peut être réalisé en le chauffant à température élevée, environ 150° à environ 300°C, en présence ou en l'absence d'un solvant avec ou sans initiateur de radicaux. Des solvants appropriés qui peuvent être utilisés dans
10 cette réaction sont le benzène, toluène, xylène, chlorobenzène, cumène, etc. Des initiateurs de radicaux appropriés qui peuvent être utilisés comprennent le t-butylhydroperoxyde, cumène—hydroperoxyde, di-iso-propyl-benzène-hydroperoxyde, di-t-butyl-peroxyde, t-butyl-cumyl-peroxyde, (dicumyl-peroxyde, 1,3-bis-(t-butylperoxyisopropyl)benzène, acétyl-peroxyde, benzoyl-peroxyde, iso-butyryl-peroxyde, bis-
15 3,5,5-triméthyl-hexanoyl-peroxyde, et méthyl-éthyl-cétone-peroxyde.

Le polypropylène syndiotactique et éventuellement (A) et/ou (B) peuvent être prémélangés à sec ou à l'état fondu puis être greffés à l'état fondu ou en solution dans un solvant. Ils peuvent aussi être ajoutés séparément dans un dispositif de mise en contact et malaxage (par exemple une extrudeuse) ainsi que le monomère
20 de greffage et l'initiateur de radicaux. On peut utiliser les dispositifs habituels de mélange et malaxage de l'industrie des thermoplastiques.

La quantité du monomère de greffage peut être choisie d'une façon appropriée mais elle est de préférence de 0,01 à 10%, mieux de 0,1 à 5%, par rapport au poids du polypropylène, contenant éventuellement (A) et/ou (B), greffé. La quantité
25 du monomère greffé est déterminée par dosage des fonctions succiniques par spectroscopie IRTF.

L'invention concerne aussi un liant de coextrusion constitué :

soit (i) **selon une première forme** de polypropylène syndiotactique greffé puis éventuellement dilué dans au moins une polyoléfine (C1) ou dans au moins un
30 polymère à caractère élastomérique (D) ou dans un mélange de (C1) et (D),

soit (ii) **selon une deuxième forme** de polypropylène isotactique greffé dilué dans du polypropylène syndiotactique et éventuellement dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D).

S'agissant de la première forme le liant est donc constitué du polypropylène syndiotactique greffé qu'on a décrit plus haut et dilué éventuellement dans au moins une polyoléfine (C1) ou dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D) ou dans un mélange de (C1) et (D).

- 5 La polyoléfine (C1) peut être choisie parmi les polymères (A), (B) et le polypropylène syndiotactique. (D) est un polymère à caractère élastomérique c'est-à-dire qu'il peut être un (i) élastomère au sens de ASTM D412 c'est-à-dire un matériau qui peut être étiré à température ambiante à deux fois sa largeur, maintenu ainsi 5 minutes puis quand il est relâché il revient à moins de 10% près à sa longueur initiale ou (ii) un polymère n'ayant pas exactement ces caractéristiques précédentes
- 10 mais pouvant être étiré et revenir sensiblement à sa longueur initiale.

Avantageusement le MFI de (D) est compris entre 0,1 et 50.

A titre d'exemple de polymères (D) on peut citer :

- les EPR (éthylène propylène rubber) et les EPDM (éthylène propylène diène)
- 15 - les polyéthylènes obtenus par catalyse métallocène et de densité inférieure à 0,910 g/cm³.
- les polyéthylènes de type VLDPE (très basse densité) ;
- les élastomères styréniques tels que les SBR (styrène -butadiène-rubber), les copolymères blocs styrène-butadiène-styrène (SBS), les copolymères blocs styrène-éthylène/butène/styrène (SEBS) et les copolymères blocs styrène-isoprène-styrène (SIS).
- 20 - les copolymères de l'éthylène et d'au moins un ester d'acide carboxylique insaturé (déjà défini dans (A))
- 25 - les copolymères de l'éthylène et d'au moins un ester vinylique d'acide carboxylique saturé (déjà défini dans (A)).

La quantité de (C1) ou (D) ou (C1)+(D) est avantageusement de 20 à 1000 et de préférence 60 à 500 parties (en poids) pour 10 parties de polypropylène syndiotactique greffé. Avantageusement on utilise (C1) et (D). Les proportions préférées sont telles que (D)/(C1) est compris entre 0 et 1 et plus particulièrement entre 0 et 0,5.

30

S'agissant de la deuxième forme le polypropylène isotactique greffé est fabriqué comme cité plus haut en greffant un mélange contenant au moins (B1) et

éventuellement au moins un polymère choisi parmi (A), (B2) et (B3). Avantageusement la proportion de (B1) est d'au moins de 50 et de préférence 70% en poids du mélange à greffer. Puis ce polypropylène isotactique greffé est dilué dans du polypropylène syndiotactique et éventuellement dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D). Le polymère (D) a été défini plus haut.

La quantité de polypropylène syndiotactique et éventuellement de (D) peut être de 20 à 1 000 et de préférence 60 à 500 parties (en poids) pour 10 parties de polypropylène isotactique greffé. Avantageusement on utilise le polypropylène syndiotactique et (D). Les proportions préférées sont telles que le rapport de la quantité de (D) sur le polypropylène syndiotactique est compris entre 0 et 1 et plus particulièrement entre 0 et 0,5.

Le liant de l'invention peut être fabriqué par les moyens habituels des thermoplastiques par mélange des différents constituants à l'état fondu dans des extrudeuses, bivis, BUSS, des malaxeurs ou des mélangeurs à cylindre.

Le liant de l'invention peut comprendre encore divers additifs tels que des antioxydants, des absorbeurs d'ultra-violets, des agents antistatiques, des pigments, des colorants, des agents de nucléation, des charges, des agents de glissement, des lubrifiants, des produits ignifuges et des agents anti-blocage.

S'agissant de la structure multicouche de la présente invention, elle est constituée par la couche comprenant le liant précédent, et par une couche de résine polaire oxygénée ou azotée, ou d'un oxyde minéral déposé sur un polymère tel que le PE, le PET ou l'EVOH, ou une couche métallique.

Des exemples de résines polaires préférées dans la couche autre que le liant sont les résines de polyamide, un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle, et les polyesters.

Plus spécifiquement, elles comprennent des polyamides synthétiques à longue chaîne ayant des motifs structurels du groupe amide dans la chaîne principale, tels que le PA-6, PA-6,6, PA-6,10, PA-11 et le PA-12 ; un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle ayant un degré de saponification d'environ 90 à 100% en moles, obtenu en saponifiant un copolymère éthylène/acétate de vinyle ayant une teneur en éthylène d'environ 15 à environ 60% en moles ; des polyesters tels que le polyéthylène-téréphtalate, le polybutylène-téréphtalate, le polyéthylène naphhténate et des mélanges de ces résines.

La couche d'oxyde minéral peut être par exemple de la silice, elle est déposée sur une couche de PE, PET ou EVOH. La structure de l'invention comprend donc respectivement : une couche de liant, une couche de SiO_2 (ou SiO_x) et soit PE, soit PET soit EVOH.

5 La couche métallique peut être par exemple une feuille, une pellicule ou une feuille d'un métal tel que l'aluminium, le fer, le cuivre, l'étain et le nickel, ou un alliage contenant au moins un de ces métaux comme constituant principal. L'épaisseur de la pellicule ou de la feuille peut être convenablement choisie et elle est par exemple d'environ 0,01 à environ 0,2 mm. Il est de pratique courante de dégraisser la surface
10 de la couche métallique avant de laminier sur elle le liant de l'invention. Cette couche peut être aussi une couche métalloplastique telle que par exemple une feuille de PET aluminisée.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la structure précédente était associée à d'autres couches.

15 L'invention concerne aussi la précédente structure associée du côté du liant à une couche (F) à base de polyoléfine. La polyoléfine (F) peut être choisie parmi les polymères (A) et (B) précédents.

Ces structures sont utiles pour faire des emballages, par exemple des corps creux rigides tels que des flacons ou des bouteilles ou des poches souples, ou des
20 films multicouches.

Les liants de l'invention sont utiles pour les structures suivantes.

PE/liant/EVOH/liant/PE (PE désigne le polyéthylène)

PE/liant/EVOH

PE/liant/PA

25 PP/liant/PA

PP/liant/EVOH/liant/PP (PP désigne le polypropylène).

Ces structures et ces emballages peuvent être fabriqués par coextrusion, lamination, extrusion-soufflage et couchage.

30 [Exemples]

On a utilisé les produits suivants:

sPP : Polypropylène syndiotactique.

- PP 3060 MN 5 :** Copolymère isotactique à blocs Propylène / Ethylène de densité = 0.902 g/cm³ et de MFI=6 (230°C / 2.16 kg).
- PP 3050 MN1 :** Polypropylène isotactique homopolymère de densité 0.905 g/cm³ et MFI 5 (230°C / 2.16 kg).
- 5 **PP 3020 GN3 :** Polypropylène copolymère statistique de densité 0,900 g/cm³ et de MVI (Melt Volume Index) 2 cm³/10min (230°C / 2.16 kg).
- MAH :** Anhydride maleique.
- PPC :** Polypropylène greffé par l'anhydride maleique contenant 0,1% de MAH, de MFI 2 g/10min (190°C / 2.16 kg).
- 10 **PPAM2 :** Polypropylène greffé par l'anhydride maleique contenant 2.5% de MAH, de MFI 40 g/10min (190°C / 325g).

Les produits sont greffés par de l'anhydride maléïque . Ils sont fabriqués en extrudeuse bi-vis corotative de type LEISTRITZ.

- 15 L'extrudeuse comprend 8 zones numérotées Z1 à Z8, Z8 est située en fin d'extrudeuse du côté de la sortie des produits greffés. On opère aux températures habituelles.

L'anhydride maléïque, sur poudre de polyéthylène, et le polypropylène à greffer sont introduits en zone Z1 par l'intermédiaire de deux doseurs pondéraux séparés.

- 20 L'initiateur radicalaire, pur ou en dilution dans un solvant approprié, est introduit par une pompe doseuse en zone Z2. Les températures dans les zones Z3, Z4 et Z5 sont au moins suffisantes pour que 99.9% de l'initiateur radicalaire réagisse avant la zone Z6. L'initiateur utilisé est le peroxyde de 2,5 diméthyl-2,5 (ditertiobutyl) hexane (LUPEROX 10) (DHBP). Les résidus de l'initiateur radicalaire, le solvant et
- 25 l'anhydride maléïque non réagi sont dégazés sous vide en zone Z6.

Le débit d'extrusion en sortie de la zone Z8 varie suivant la vitesse de vis imposée entre 12 et 15 kg/h. Le jonc est granulé après refroidissement.

- 30 Le tableau 1 rassemble les résultats du greffage. Les % indiqués pour le MAH et l'initiateur sont par rapport au polypropylène.

On constate que pour le polypropylène isotactique le MFI passe de 0,2 à 5,9 ou 10,6 selon la proportion de DHBP ajoutée soit une augmentation d'un facteur 30 ou 50. Par comparaison pour les mêmes proportions de DHBP ajoutées le MFI du

polypropylène syndiotactique ne passe que de 0,7 à 6,6 ou 14,3 soit une augmentation d'un facteur 10 ou 20.

On a ensuite réalisé en technologie cast une structure à 5 couches :

- 5 PP / liant / EVOH / liant / PP dans laquelle PP désigne le polypropylène (isotactique) et d'épaisseurs respectives en μm : 20/10/10/10/50. Les résultats sont reportés sur le tableau 2 suivant. On a mesuré la force de pelage entre le PP et le liant du côté fin (PP 20 μm / liant 10 μm). La force est exprimée en N/15mm à une vitesse de tirage de 200mm/min à tO c'est à dire immédiatement après la réalisation de la structure.

10

Tableau 2

Liant % en poids	Force de pelage à tO N/15mm	s écart type
PPC	5.4	0.1
96% sPP 4% PPAM2	5.2	0.7
94% sPP 6% PPAM2	6.1	0.4
96%PP 3020GN3 4% PPAM2	5.8	0.6
94% PP 3020GN3 6% PPAM2	5.6	0.3

Tableau 1

polypropylène	MAH introduit (%)	DHBP introduit (%)	Poudre à 7.5% de DHBP introduite (%)	Poudre de PE support du MAH introduite (%)	MAH greffé (%)	MFI 190°C 325g	MFI 190°C 2,16kg	MFI 190°C 5 kg
PP3060 MN 5	1,5	0,1500	2,00	4	0,80	10,8	-	-
sPP	-	-	-	-	-	0,0	0,7	2,3
sPP extr. #	-	-	-	-	-	0,0	0,9	2,7
sPP	1,5	0,1500	2,00	4	0,54	1,8	14,3	42,5
sPP	1,5	0,1125	1,50	4	0,41	1,1	9,8	30,2
sPP	1,5	0,0750	1,00	4	0,31	0,8	6,6	20,0
PP 3050 MN 1	-	-	-	-	-	0,2	non mesurable	-
PP 3050 MN 1	1,5	0,1500	2,00	4	0,54	10,6	non mesurable	-
PP 3050 MN 1	1,5	0,0750	1,00	4	0,34	5,9	non mesurable	-

sPP ayant déjà été extrudé

REVENDICATIONS

1 Polypropylène syndiotactique sur lequel on a greffé un monomère fonctionnel.

5

2 Polypropylène greffé selon la revendication 1 dans lequel le polypropylène syndiotactique à greffer contient au moins un polymère choisi parmi (A) designant un polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène et (B) lui même choisi parmi (B1) le polypropylène isotactique homopolymère ou copolymère, (B2) le poly
10 (1-butène) homo ou copolymère et (B3) le polystyrène homo ou copolymère.

3 Polypropylène selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le monomère fonctionnel est l'anhydride maleique.

15 4 Liant de coextrusion constitué de polypropylène syndiotactique greffé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 puis éventuellement dilué dans au moins une polyoléfine (C1) ou dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D) ou dans un mélange de (C1) et (D).

20 5 Liant selon la revendication 4 dans lequel La quantité de (C1) ou (D) ou (C1)+(D) est avantageusement de 20 à 1000 et de préférence 60 à 500 parties (en poids) pour 10 parties de polypropylène syndiotactique greffé.

25 6 Liant selon la revendication 4 ou 5 dans lequel les proportions de (C1) et (D) sont telles que (D)/(C1) est compris entre 0 et 1 et plus particulièrement entre 0 et 0,5.

7 Liant de coextrusion constitué de polypropylène isotactique greffé dilué dans du polypropylène syndiotactique et éventuellement dans au moins un polymère
30 à caractère élastomérique (D).

8 Liant selon la revendication 7 dans lequel La quantité de polypropylène syndiotactique et éventuellement de (D) est de 20 à 1 000 et de préférence 60 à 500 parties (en poids) pour 10 parties de polypropylène isotactique greffé.

5 9 Liant selon la revendication 7 ou 8 dans lequel rapport de la quantité de (D) sur le polypropylène syndiotactique est compris entre 0 et 1 et plus particulièrement entre 0 et 0,5.

10 Structure multicouche comprenant :

- 10 - une couche comprenant un liant selon l'une quelconque des revendications 4 à 9;
- et directement attachée à celle-ci une couche de résine polaire azotée ou oxygénée telle qu'une couche (E) d'une résine polyamide, d'un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle, d'une résine polyester, ou d'un oxyde
- 15 minéral déposé sur un polymère tel que le polyéthylène, le polyéthylène téréphtalate ou l'EVOH, ou bien une couche métallique ou métalloplastique.

11 Structure selon la revendication 10 comprenant une couche (F) à base de polyoléfine directement attachée à la couche de liant.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No

PCT/FR 01/01859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F255/02 C08L51/06 C08F8/46 B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199722 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1997-241968 XP002162209 & JP 09 078046 A (KISHIMOTO A), 25 March 1997 (1997-03-25) abstract	1,3,4, 10,11
X	EP 0 485 983 A (HIMONT INC) 20 May 1992 (1992-05-20) examples 1-3 claims 1-4	1,3
Y	US 5 124 404 A (FAVSTRITSKY NICOLAI A ET AL) 23 June 1992 (1992-06-23) example 20 claims 1,11	1,2
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 2001

Date of mailing of the international search report

22/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rose, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: I Application No

PCT/FR 01/01859

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 33864 A (MOBIL OIL CORP) 31 October 1996 (1996-10-31) claims 1,3 ----	1,2
X	EP 0 457 291 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 21 November 1991 (1991-11-21) examples 1-3 claim 1 ----	1-3
X	US 5 374 685 A (ASANUMA TADASHI ET AL) 20 December 1994 (1994-12-20) claim 1 ----	1,3
A	EP 0 816 460 A (ATOCHEM ELF SA) 7 January 1998 (1998-01-07) claims 1,7 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

 Inter Application No
 PCT/FR 01/01859

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 9078046	A	25-03-1997	NONE	
EP 0485983	A	20-05-1992	IT 1245846 B EP 0485983 A1 JP 6025364 A	25-10-1994 20-05-1992 01-02-1994
US 5124404	A	23-06-1992	CA 2049195 A1 EP 0544829 A1 IL 99182 A JP 6500588 T MX 9100746 A1 WO 9203486 A1	22-02-1992 09-06-1993 31-07-1994 20-01-1994 01-04-1992 05-03-1992
WO 9633864	A	31-10-1996	US 5691043 A AU 701793 B2 AU 3100295 A AU 701167 B2 AU 5251996 A CA 2192691 A1 CA 2218602 A1 CN 1183077 A EP 0772521 A1 EP 0831994 A1 JP 10503976 T JP 11504272 T NZ 290301 A WO 9602386 A1 WO 9633864 A1	25-11-1997 04-02-1999 16-02-1996 21-01-1999 18-11-1996 01-02-1996 31-10-1996 27-05-1998 14-05-1997 01-04-1998 14-04-1998 20-04-1999 27-05-1998 01-02-1996 31-10-1996
EP 0457291	A	21-11-1991	CA 2042744 C DE 69123287 D1 DE 69123287 T2 EP 0457291 A2 JP 3025553 B2 JP 4348114 A KR 9400277 B1 US 5374685 A US 5373059 A US 5326824 A	01-08-1995 09-01-1997 19-06-1997 21-11-1991 27-03-2000 03-12-1992 14-01-1994 20-12-1994 13-12-1994 05-07-1994
US 5374685	A	20-12-1994	CA 2042744 C DE 69123287 D1 DE 69123287 T2 EP 0457291 A2 JP 3025553 B2 JP 4348114 A KR 9400277 B1 US 5373059 A US 5326824 A	01-08-1995 09-01-1997 19-06-1997 21-11-1991 27-03-2000 03-12-1992 14-01-1994 13-12-1994 05-07-1994
EP 0816460	A	07-01-1998	CA 2209322 A1 CN 1172723 A EP 0816460 A1 JP 10067975 A KR 231365 B1 US 6294269 B1 US 6087001 A	27-12-1997 11-02-1998 07-01-1998 10-03-1998 15-11-1999 25-09-2001 11-07-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/01859

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 7 C08F255/02 C08L51/06 C08F8/46 B32B27/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C08L B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199722 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1997-241968 XP002162209 & JP 09 078046 A (KISHIMOTO A), 25 mars 1997 (1997-03-25) abrégé	1,3,4, 10,11
X	EP 0 485 983 A (HIMONT INC) 20 mai 1992 (1992-05-20) exemples 1-3 revendications 1-4	1,3
Y	US 5 124 404 A (FAVSTRITSKY NICOLAI A ET AL) 23 juin 1992 (1992-06-23) exemple 20 revendications 1,11	1,2
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 octobre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/10/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rose, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/01859

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 96 33864 A (MOBIL OIL CORP) 31 octobre 1996 (1996-10-31) revendications 1,3	1,2
X	EP 0 457 291 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 21 novembre 1991 (1991-11-21) exemples 1-3 revendication 1	1-3
X	US 5 374 685 A (ASANUMA TADASHI ET AL) 20 décembre 1994 (1994-12-20) revendication 1	1,3
A	EP 0 816 460 A (ATOCHER ELF SA) 7 janvier 1998 (1998-01-07) revendications 1,7	1-11

Formulaire PCT/SA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demar internationale No

PCT/FR 01/01859

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 9078046	A	25-03-1997	AUCUN	
EP 0485983	A	20-05-1992	IT 1245846 B EP 0485983 A1 JP 6025364 A	25-10-1994 20-05-1992 01-02-1994
US 5124404	A	23-06-1992	CA 2049195 A1 EP 0544829 A1 IL 99182 A JP 6500588 T MX 9100746 A1 WO 9203486 A1	22-02-1992 09-06-1993 31-07-1994 20-01-1994 01-04-1992 05-03-1992
WO 9633864	A	31-10-1996	US 5691043 A AU 701793 B2 AU 3100295 A AU 701167 B2 AU 5251996 A CA 2192691 A1 CA 2218602 A1 CN 1183077 A EP 0772521 A1 EP 0831994 A1 JP 10503976 T JP 11504272 T NZ 290301 A WO 9602386 A1 WO 9633864 A1	25-11-1997 04-02-1999 16-02-1996 21-01-1999 18-11-1996 01-02-1996 31-10-1996 27-05-1998 14-05-1997 01-04-1998 14-04-1998 20-04-1999 27-05-1998 01-02-1996 31-10-1996
EP 0457291	A	21-11-1991	CA 2042744 C DE 69123287 D1 DE 69123287 T2 EP 0457291 A2 JP 3025553 B2 JP 4348114 A KR 9400277 B1 US 5374685 A US 5373059 A US 5326824 A	01-08-1995 09-01-1997 19-06-1997 21-11-1991 27-03-2000 03-12-1992 14-01-1994 20-12-1994 13-12-1994 05-07-1994
US 5374685	A	20-12-1994	CA 2042744 C DE 69123287 D1 DE 69123287 T2 EP 0457291 A2 JP 3025553 B2 JP 4348114 A KR 9400277 B1 US 5373059 A US 5326824 A	01-08-1995 09-01-1997 19-06-1997 21-11-1991 27-03-2000 03-12-1992 14-01-1994 13-12-1994 05-07-1994
EP 0816460	A	07-01-1998	CA 2209322 A1 CN 1172723 A EP 0816460 A1 JP 10067975 A KR 231365 B1 US 6294269 B1 US 6087001 A	27-12-1997 11-02-1998 07-01-1998 10-03-1998 15-11-1999 25-09-2001 11-07-2000